

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-283070

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-283070 ]

出願人

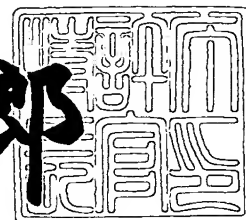
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045012

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2502457

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

    【氏名】 大久保 賢一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

    【氏名】 二宮 英隆

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

    【氏名】 朝武 敦

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

    【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012265

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散体、水性インク及びそれを用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材とポリマーとを混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体において、該色材とポリマーとの混合物を反応性乳化剤により乳化した後、重合性モノマーと共重合させて調製することを特徴とする着色微粒子分散体。

【請求項 2】 前記色材が油溶性染料で、かつ着色微粒子がコアシェル構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 3】 前記色材とポリマーとの比率が 1 : 0.1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 4】 前記反応性乳化剤が、下記 A、B または C の置換基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

A : 直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基であって、総炭素原子数が 7 以上の置換基

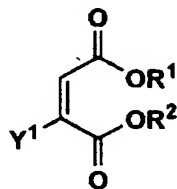
B : 界面活性能を発現するノニオン性置換基もしくはアニオン性置換基

C : ラジカル重合可能な重合性基

【請求項 5】 前記反応性乳化剤が、下記一般式 (1) で表わされることを特徴とする請求項 4 に記載の着色微粒子分散体。

【化 1】

一般式(1)



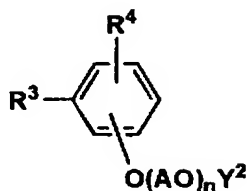
〔式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 7 ~ 20 の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、R<sup>2</sup>はラジカル重合可能な重合性基を有する置換基を表し、Y<sup>1</sup>はスルホン酸、カルボン酸、またはそれらの塩を表す。〕

}

【請求項 6】 前記反応性乳化剤が、下記一般式（2）で表わされることを特徴とする請求項 4 に記載の着色微粒子分散体。

【化 2】

一般式(2)

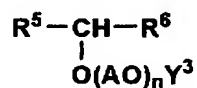


〔式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、一般式（1）のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のそれぞれと同義である。Y<sup>2</sup>は水素原子、スルホン酸もしくはそれらの塩、またはカルボン酸もしくはそれらの塩を表す。AOはアルキレンオキサイドを表す。〕

【請求項 7】 前記反応性乳化剤が、下記一般式（3）で表わされることを特徴とする請求項 4 に記載の着色微粒子分散体。

【化 3】

一般式(3)



〔式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、Y<sup>3</sup>及びAOは、一般式（1）のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及び一般式（2）のAOのそれぞれと同義である。〕

【請求項 8】 前記反応性乳化剤におけるアルキレンオキサイド鎖（AO）の平均重合度 n が、1 ～ 10であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 9】 前記反応性乳化剤が、アニオン性であることを特徴とする請求項 4～8 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 10】 前記着色微粒子を構成するポリマーが、アクリル重合体またはスチレン-アクリル重合体を含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体を含むことを特徴とする水性インク。

【請求項 12】 着色微粒子のピーク粒径が、50 nm 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の水性インク。

【請求項 13】 インクジェット用インクであることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の水性インク。

【請求項 14】 インクジェット記録装置により、請求項 13 に記載の水性インクを吐出し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、着色微粒子分散体、水性インク及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。特にインクジェット記録に用いられる水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

【0003】

水溶性染料を用いた水性インクとしては主として酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルカノールアミン類、表面張力の調整のための界面活性剤、更に必要に応じて増粘剤等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた水性イン

クは、筆先、あるいはプリンターでの目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられているが、記録紙上でにじみやすく、使用用途の限定、記録品位の低下を余儀なくされている。即ち、記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいいい難く、耐光堅牢度は非常に低い。

【 0 0 0 4 】

又、水溶性染料を用いた水性インクの耐水性、耐光堅牢性が低いという問題を解決するために油溶性染料ないし疎水性染料により水分散性樹脂を着色する提案が、例えば、特開昭 5 5 - 1 3 9 4 7 1 号、同 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 3 - 2 5 0 0 6 9 号、同 8 - 2 5 3 7 2 0 号、同 8 - 9 2 5 1 3 号、同 8 - 1 8 3 9 2 0 号、特開 2 0 0 1 - 1 1 3 4 7 等になされている。

【 0 0 0 5 】

又、油溶性染料、疎水性染料により水分散性樹脂を着色するのみでなく、色材及びこれを被覆した樹脂からなる着色微粒子、又、着色材と樹脂からなる色材粒子を更に皮膜形成性樹脂で被覆した着色微粒子を用いる試みもなされている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの油溶性染料や疎水性染料による水分散性樹脂を着色した粒子やこれらの粒子を更に樹脂により被覆した着色微粒子を作製する場合、染料及び樹脂の有機溶剤に対する溶解性または親和性等が不十分なために高濃度の色材を含有する微粒子分散体を安定に製造できない場合が多く、溶解或いは分散しても染料が析出し易かったり、又、染料が粒子表面に存在する（樹脂で完全に被覆されない）等のために、着色微粒子そのものの分散安定性が損なわれ、インクジェット用インクに必要な分散安定性、吐出安定性等の諸性能を高めることが難しかったり、耐光性の向上等の効果が減じられたりという問題があった。

【 0 0 0 7 】

色材と樹脂を混合し水に分散させ着色微粒子分散体を形成し、これをインクジェット用のインクとして用いる技術が幾つか提案されている。

【 0 0 0 8 】

これらのうち、樹脂に特徴のあるものとして、特開 2 0 0 1 - 9 8 1 9 4 には、親水性重合連鎖部分と疎水性重合連鎖部分からなる共重合体樹脂をもちいるも

のが、特開 2 0 0 0 - 1 9 1 9 6 8 には、ビニルポリマー重合性不飽和酸モノマー、水酸基含有モノマー、スチレンマクロマー等を用いるものが、特開平 9 - 1 5 7 5 0 8 号には、シクロヘキセンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂を用いるものが開示されている。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、前記の着色微粒子は、粒径が 1 0 0 n m 前後で大きいことや、分散安定性、インク保存性、吐出安定性、又、プリントの透明性が低い等の面で充分でないなど、未だ充分なものは得られていない。

## 【 0 0 1 0 】

また、特開平 9 - 1 5 7 5 0 8 号には、ポリエステル樹脂と油性染料とを溶解、乳化させた後、エチレン性不飽和単量体を更に重合させて得られた、コアシェル構造を有する複合着色微粒子の水分散体についても記載されている。

## 【 0 0 1 1 】

しかしながら、上記記載のコアシェル構造を有する着色微粒子は、粒径が大きく、分散安定性に問題があり、実用的ではなかった。

## 【 0 0 1 2 】

特開 2 0 0 2 - 4 7 4 4 0、同 2 0 0 2 - 8 8 2 9 4、同 2 0 0 2 - 9 7 3 9 5 等には 5 0 n m 以下の小粒径着色微粒子が記載されているが分散安定性が十分でなく保存性が低く、プリントしたときに 2 次凝集して画像の透明性が低下したり、微粒子の効果が不十分である。特開 2 0 0 2 - 8 0 7 4 6 及び同 2 0 0 2 - 8 0 7 7 2 には高沸点の有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に分散した組成物が開示されているが、これらはゼラチンのような媒質がないと不安定でありインク吐出の安定性がない。

## 【 0 0 1 3 】

一方、着色微粒子を調製する方法として、自己乳化型ポリエステル樹脂に対し色材を溶解させて着色微粒子を調製し、更に、モノマーを添加して重合反応を行うという方法が開示されているが（例えば、特許文献 1 参照。）、自己乳化ポリマーと色材の相溶性が良くないために色材の含有率が低くなってしまうという問題があった。また、反応性乳化剤によりモノマーと色材とを乳化し、ラジカル重

合を行い着色微粒子を調製する方法が提案されている。例えば、水性媒体中で、モノマー、着色剤を反応性乳化剤によって乳化重合して、着色微粒子を調製する方法（例えば、特許文献 2 参照。）、あるいは疎水性染料をモノマーに溶解させ、反応性乳化剤によって乳化、重合して着色微粒子を調製する方法（例えば、特許文献 3 参照。）、あるいは油溶性染料をモノマーに溶解させ、反応性乳化剤によって乳化、重合して調製した着色微粒子を含むインク（例えば、特許文献 4 参照。）、更には、油溶性染料をモノマーに溶解させ、反応性乳化剤により乳化重合した後、水酸基を含むビニル単量体を粒子表面に重合させた着色微粒子（例えば、特許文献 5 参照。）等が開示されているが、いずれの方法も、色材が重合トラップ剤として作用することがあるため、重合反応が十分に進行しないという欠点があった。そのため、形成した着色微粒子の分散安定性が十分でなく、その結果、インク保存性や吐出安定性を損ない、かつ形成した画像の透明性が低下するという問題点を引き起こすため、早急な改良が求められているのが現状である。

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】

特開平 9 - 1 5 7 5 0 8 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 5 】

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 7 9 0 7 3 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 6 】

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 1 7 6 1 3 0 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 7 】

【特許文献 4】

特開平 1 0 - 2 5 1 5 6 7 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 8 】

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 1 3 9 6 0 7 号公報（特許請求の範囲）



【 0 0 1 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、着色微粒子の分散安定性に優れ、インク保存性、吐出安定性が良好で、かつ得られた画像の二次色透明性に優れた着色微粒子分散体、水性インク及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【 0 0 2 1 】

1. 色材とポリマーとを混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体において、該色材とポリマーとの混合物を反応性乳化剤により乳化した後、重合性モノマーと共重合させて調製することを特徴とする着色微粒子分散体。

【 0 0 2 2 】

2. 前記色材が油溶性染料で、かつ着色微粒子がコアシェル構造であることを特徴とする前記 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【 0 0 2 3 】

3. 前記色材とポリマーとの比率が 1 : 0.1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする前記 1 または 2 項に記載の着色微粒子分散体。

【 0 0 2 4 】

4. 前記反応性乳化剤が、下記 A、B または C の置換基を有することを特徴とする前記 1 ~ 3 項のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【 0 0 2 5 】

A : 直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基であって、総炭素原子数が 7 以上の置換基

B : 界面活性能を発現するノニオン性置換基もしくはアニオン性置換基

C : ラジカル重合可能な重合性基

5. 前記反応性乳化剤が、前記一般式 (1) で表わされることを特徴とする前記 4 項に記載の着色微粒子分散体。

【 0 0 2 6 】

6. 前記反応性乳化剤が、前記一般式(2)で表わされることを特徴とする前記4項に記載の着色微粒子分散体。

【0027】

7. 前記反応性乳化剤が、前記一般式(3)で表わされることを特徴とする前記4項に記載の着色微粒子分散体。

【0028】

8. 前記反応性乳化剤におけるアルキレンオキサイド鎖(AO)の平均重合度 $n$ が、1～10であることを特徴とする前記6または7項に記載の着色微粒子分散体。

【0029】

9. 前記反応性乳化剤が、アニオン性であることを特徴とする前記4～8項のいずれか1項に記載の着色微粒子分散体。

【0030】

10. 前記着色微粒子を構成するポリマーが、アクリル重合体またはスチレン-アクリル重合体を含有することを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載の着色微粒子分散体。

【0031】

11. 前記1～10項のいずれか1項に記載の着色微粒子分散体を含むことを特徴とする水性インク。

【0032】

12. 着色微粒子のピーク粒径が、50nm以下であることを特徴とする請求項11に記載の水性インク。

【0033】

13. インクジェット用インクであることを特徴とする前記11または12項に記載の水性インク。

【0034】

14. インクジェット記録装置により、前記13項に記載の水性インクを吐出し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0035】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、色材とポリマーとを混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体において、該色材とポリマーとの混合物を反応性乳化剤により乳化した後、重合性モノマーと共重合させて調製することにより、着色微粒子の分散安定性に優れ、インク保存性、吐出安定性が良好で、かつ得られた画像の二次色透明性に優れた着色微粒子分散体を得ることができることを見出したものである。

## 【 0 0 3 6 】

本発明は、従来の方法とは異なり、色材とポリマーとを混合した後、反応性乳化剤により乳化した後に重合性モノマーを添加して重合反応を行うものであり、本構成とすることにより、モノマーの重合が阻害されること無く、スムーズに反応が進行する。更に、反応阻害による残存モノマーがほとんど存在しないため、この着色微粒子を含むインクは、インクジェット記録ヘッドの内壁やノズル部の撥水膜に対する汚染が防止でき、出射安定性に優れた着色微粒子インクが得られる。

## 【 0 0 3 7 】

また、色材と親和性が高いポリマーを選択し、色材と共に反応性乳化剤により乳化することで、色材含有率の高い着色微粒子分散体を調製できる。重合反応後には、反応性乳化剤が着色微粒子と直接化学結合するため、保存安定性が非常に優れた着色微粒子となるものである。

## 【 0 0 3 8 】

本発明の上記効果は、色材が油溶性染料で、かつ着色微粒子がコアシェル構造であること、色材とポリマーとの比率を1 : 0.1 ~ 1 : 5とすること、特定の構造を有する反応性乳化剤を用いること、特定の構造を有するポリマーを用いること等により、より一層発揮されることを見出し、本発明に至った次第である。

## 【 0 0 3 9 】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の着色微粒子分散体は、色材とポリマーとの混合物を反応性乳化剤により乳化した後、重合性モノマーと共重合させて調製することが特徴である。

## 【 0 0 4 0 】

はじめに、本発明に係る反応性乳化剤について、その詳細について説明する。

本発明に好ましく用いられる反応性乳化剤としては、アニオン系及びノニオン系のいずれの反応性乳化剤でも、特に限定されないが、下記 A、B または C の置換基を有する化合物が好ましい。

【 0 0 4 1 】

A：直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基であって、総炭素原子数が 7 以上の置換基

B：界面活性能を発現するノニオン性置換基もしくはアニオン性置換基

C：ラジカル重合可能な重合性基

A 項に記載の置換基としては、例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの直鎖アルキル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基、フェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基などの芳香族置換基などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

B 項に記載の界面活性能を発現するノニオン性置換基もしくはアニオン性置換基としては、例えば、ノニオン性置換基としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、その共重合体などのポリアルキレンオキサイドが挙げられる。アニオン性置換基の具体例としては、カルボン酸、リン酸、スルホン酸、それらの塩が挙げられる。また、アルキレンオキサイドの末端に前述のアニオン性基が置換したものも、アニオン性基の具体例の一つである。B 項で表される置換基としてはアニオン性基が好ましく、末端が塩になっていることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

C 項に記載のラジカル重合可能な重合性基とは、ラジカル活性種により重合、架橋反応を起こす基であり、エチレン性不飽和基であるビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、アクリレート基、メタクリレート基、マレイミド基等が挙げられ、更に詳しくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸基及びそれらの塩、ウレタン基、アミド基や無水物、アクリロニトリル基、スチリル基、さら

に種々の不飽和ポリエステル基、不飽和ポリエーテル基、不飽和ポリアミド基、不飽和ウレタン基等のラジカル重合性基が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明に係る反応性乳化剤として、前記一般式（１）で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記一般式（１）において、 $R^1$ は炭素原子数 7 ～ 2 0 の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、例えば、上記 A 項に記載のヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの直鎖アルキル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基、フェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基などの芳香族置換基などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

$R^2$ はラジカル重合可能な重合性基を有する置換基を表し、例えば、上記 C 項に記載のエチレン性不飽和基であるアクリレート基、メタクリレート基、マレイミド基等が挙げられる。 $Y^1$ はスルホン酸、カルボン酸、またはそれらの塩を表す。

【 0 0 4 7 】

本発明に係る一般式（１）で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、花王社製の「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル S-180A」や、三洋化成工業社製の「エレミノール JS-2」等を挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明に係る反応性乳化剤として、前記一般式（２）で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 9 】

前記一般式（２）において、 $R^3$ 、 $R^4$ は、上記一般式（１）の $R^1$ 、 $R^2$ のそれぞれと同義である。 $Y^2$ は水素原子、スルホン酸もしくはそれらの塩、またはカルボン酸もしくはそれらの塩を表す。AOはアルキレンオキサイドを表す。

## 【 0 0 5 0 】

本発明に係る一般式(2)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、旭電化工業社製の「アデカリアソープ NE-10」、「アデカリアソープ NE-20」、「アデカリアソープ NE-30」等のNEシリーズ、「アデカリアソープ SE-10N」、「アデカリアソープ SE-20N」、「アデカリアソープ SE-30N」等のSEシリーズ、第一工業製薬社製の「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」等のRNシリーズ、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」等のHSシリーズ、あるいはアクアロン BCシリーズ等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 1 】

また、本発明に係る反応性乳化剤として、前記一般式(3)で表される化合物が好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

前記一般式(3)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $Y^3$ 及びAOは、一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y^1$ 及び一般式(2)のAOのそれぞれと同義である。

## 【 0 0 5 3 】

本発明に係る一般式(3)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン KH-20」等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 4 】

上記一般式(2)及び(3)において、アルキレンオキサイド鎖(AO)の平均重合度nが、1~10であることが好ましく、例えば、上記の第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 5 】

また、本発明においては、反応性乳化剤が、アニオン性であることが好ましく、例えば、上述の「アデカリアソープ SE シリーズ」（旭電化工業社製）、「アクアロン HS シリーズ」（第一工業製薬社製）、「ラテムル S シリーズ」（花王社製）、「エレミノール JS シリーズ」（三洋化成工業社製）等を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

本発明において、これら反応性乳化剤の使用量は、本発明に用いられる重合性モノマー合計 1 0 0 質量部当たり、一般に 0. 1 ～ 8 0 質量部用いられ、好ましくは 1 ～ 7 0 質量部、特に好ましくは 1 0 ～ 6 0 質量部用いられる。

【 0 0 5 7 】

本発明の着色微粒子分散体調製時の乳化共重合に際しては、得られる共重合体水分散物の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、以上述べた反応性乳化剤とともに必要に応じて、通常のアニオン系及び／又はノニオン系乳化剤を併用することができる。

【 0 0 5 8 】

上記通常ノニオン系乳化剤類として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンオクアルキルエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；例えばオイレン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマー；等を挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

また上記通常のアニオン系乳化剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等

の高級脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；例えば、ポリエキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 0 】

これら通常の乳化剤を前記反応性乳化剤と併用する場合には、これら通常の乳化剤を適宜組み合わせて使用してもよく、その使用量は単量体 1 0 0 質量部当たり 0 ～ 2 0 質量部であるのが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

本発明の着色微粒子分散体の乳化重合に際しては、得られる共重合体水分散物の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、以上述べた反応性乳化剤及び必要に応じて用いる前記通常のアニオン系及び／又はノニオン系乳化剤とともに水溶性保護コロイドを併用することもできる。

## 【 0 0 6 2 】

上記の水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガムなどの天然多糖類；等が挙げられ、これらは、単独でも複数種併用でも利用できる。水溶性保護コロイドの使用量は、前記単量体の合計 1 0 0 質量部当たり 0 ～ 1 0 質量部であるのが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

更に、乳化重合に際しては、通常、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類； $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、ク



メンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物類；過酸化水素；などの重合開始剤が使用される。これら重合開始剤も一種もしくは複数種併用のいずれの態様でも利用できる。これらの重合開始剤は、前記単量体の合計100質量部に対して、0.1～1質量部用いるのが好ましい。

#### 【0064】

また乳化重合に際して、所望により、重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。このような還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシラート金属塩等の還元性有機化合物；チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物；等を挙げることができる。これら還元剤は、前記単量体の合計100質量部に対して、0.1～1質量部用いるのが好ましい。

#### 【0065】

更にまた、乳化重合に際しては連鎖移動剤を使用することができる。このような連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、トリクロロブロモメタン等を挙げることができる。これら連鎖移動剤は、前記単量体の合計100質量部に対して、0～1質量部用いるのが好ましい。

#### 【0066】

また乳化共重合に際して、好適に採用される共重合温度は、40～100℃が好ましく、60～90℃が特に好ましい。

#### 【0067】

次いで、本発明に係る色材について説明する。

本発明に用いられる色材の色相としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、レッドが好ましく用いられ、特に好ましくはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色材である。

#### 【0068】

本発明においては、色材が油溶性染料であることが好ましい。油溶性染料は、

通常、カルボン酸やスルホン酸等の水溶性基を有さない有機溶剤に可溶で水に不溶な染料であるが、水溶性染料を長鎖の塩基と造塩することにより油溶性を示す染料も含まれる。例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料と長鎖アミンとの造塩染料が知られている。油溶性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、オリエント化学工業株式会社製 Valifast Yellow 4120、Valifast Yellow 3150、Valifast Yellow 3108、Valifast Yellow 2310N、Valifast Yellow 1101、Valifast Red 3320、Valifast Red 3304、Valifast Red 1306、Valifast Blue 2610、Valifast Blue 2606、Valifast Blue 1603、Oil Yellow GG-S、Oil Yellow 3G、Oil Yellow 129、Oil Yellow 107、Oil Yellow 105、Oil Scarlet 308、Oil Red RR、Oil Red OG、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Blue BOS、Oil Blue 613、Oil Blue 2N、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black 860、Oil Black 5970、Oil Black 5906、Oil Black 5905、日本化薬株式会社製 Kayaset Yellow SF-G、Kayaset Yellow K-CL、Kayaset Yellow GN、Kayaset Yellow A-G、Kayaset Yellow 2G、Kayaset Red SF-4G、Kayaset Red K-BL、Kayaset Red A-BR、Kayaset Magenta 312、Kayaset Blue K-FL、有本化学工業株式会社製 FS Yellow 1015、FS Magenta 1404、FS Cyan 1522、FS Blue 1504、C. I. Solvent Yellow 88、83、82、79、56、29、19、16、14、04、03、02、01、C. I. Solvent Red 84:1、C. I. Solvent Red 84、218、132、73、72、51、43、27、24、18、0

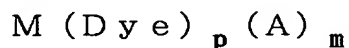
1、C. I. Solvent Blue 70、67、44、40、35、11、02、01、C. I. Solvent Black 43、70、34、29、27、22、7、3、C. I. Solvent Violet 3、C. I. Solvent Green 3及び7、Plast Yellow DY352、Plast Red 8375、三井化学社製MS Yellow HD-180、MS Red G、MS Magenta HM-1450H、MS Blue HM-1384、住友化学社製ES Red 3001、ES Red 3002、ES Red 3003、TS Red 305、ES Yellow 1001、ES Yellow 1002、TS Yellow 118、ES Orange 2001、ES Blue 6001、TS Turq Blue 618、Bayer社製MACROLEX Yellow 6G、Ceres Blue GNNEOPAN Yellow O75、Ceres Blue GN、MACROLEX Red Violet R等が挙げられる。

【0069】

また、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061号に示されるような、金属錯体色素も好ましく用いられ、好ましい構造としては下記一般式(4)で表されるものである。

【0070】

一般式(4)



式中、Mは金属イオンを表し、Dyeは金属と配位結合可能な色素を表す。Aは色素以外の配位子を表し、pは1ないし3、mは0、1、2、3を表す。mが0の時、pは2または3を表し、その場合Dyeは同種でも異なってもよい。

【0071】

Mで表される金属イオンとしては、周期表の第1～17族に属する金属を挙げることができる。Dyeで表される金属と配位結合可能な色素としては種々の色素構造が考えられるが、共役メチン色素、アゾメチン色素、アゾ色素骨格に配位基を有するものが好ましい。

## 【0072】

油溶性染料として分散染料を用いることができ、分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、204、224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13、29、31：1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディスパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167：1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362；C. I. ディスパーズバイオレット33；C. I. ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165：1、165：2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368並びにC. I. ディスパーズグリーン6：1及び9等が挙げられる。

## 【0073】

その他、油溶性染料として、フェノール、ナフトール類、又、ピラゾロン、ピラゾロトリアゾール等の環状メチレン化合物、或いは、開鎖メチレン化合物等のいわゆるカプラーに、p-フェニレンジアミン類或いはp-ジアミノピリジン類等、アミノ化合物を酸化カップリングさせ得られるアゾメチン色素、インドアニリン色素等も好ましい。特にマゼンタ染料として、ピラゾロトリアゾール環を有するアゾメチン色素は好ましい。

## 【0074】

次いで、本発明に係るポリマー（樹脂）について説明する。

本発明に係るポリマーとしては、一般に知られているポリマーを使用可能であるが、好ましいポリマーは、重合性エチレン性不飽和二重結合を有するビニルモノマーのラジカル重合によって得られたポリマーが好ましく用いられる。

## 【 0 0 7 5 】

本発明に好ましく用いられる重合性エチレン性不飽和二重結合を有するビニルモノマーのラジカル重合によって得られたポリマーとしては、アクリル重合体またはスチレン-アクリル重合体が好ましく、例えば、アクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸エステル等の共重合体等が好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

上記のポリマーを与える、具体的なモノマーとしては、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、2-フェノキシエチルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル等、アセトアセトキシエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジルの大豆油脂肪酸変性品（ブレンマー G-F A：日本油脂社製）等が挙げられる。

## 【 0 0 7 7 】

より好ましい組み合わせとしては、スチレン、またはメタクリル酸メチルを主成分としてアセトアセトキシエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジルの大豆油脂肪酸変性品（ブレンマー G-F A：日本油脂社製）、及びアクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等の長鎖（メタ）アクリル酸エステルから選ばれるもの少なくとも一種を加え、更に物性改良のために必要に応じてアクリロニトリル、ジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジメタクリレート等を加えて作られる共重合体を挙げることができる。

## 【 0 0 7 8 】

上記のポリマーは、置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造をとっていてもよい。また、上記の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。また、

これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0079】

本発明に係るポリマーの重量平均分子量は、2,000～50,000の範囲に入っていることが好ましいが、より好ましくは、2,000～30,000であり、更に好ましくは、2,000～15,000である。

【0080】

本発明に係るポリマーの重量平均分子量測定方法は、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定により求められる。

【0081】

本発明に係るポリマーのT<sub>g</sub>としては、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも1種以上はT<sub>g</sub>が10℃以上であるものを用いる方が好ましい。また、本発明に係る着色微粒子の分散安定性向上の観点からは、ポリマーのT<sub>g</sub>は、0℃～100℃の範囲が好ましい。

【0082】

次いで、本発明に係る着色微粒子について説明する。

本発明の着色微粒子分散体は、上記のようなポリマー（複数用いてもよいが）と油性染料とを有機溶剤中に溶解し、これに上記反応性乳化剤を添加して水中で乳化した後、重合性モノマーと共重合させることにより得られる。

【0083】

この様な着色微粒子分散体は、これを用いてインクジェットインクを形成することができるが、更に長期に亘って該着色微粒子分散体の凝集を防止し、微粒子のインクサスペンションとしての安定性を向上させ、メディアに印画したときの画像の色調や光沢、更に耐光性等、画像に堅牢性を付与するために、本発明では、該着色微粒子をコアとして、更に有機ポリマーからなるシェルを形成したコアシェル型着色微粒子であることが好ましい。

【0084】

シェルを形成する方法としては、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時に該着色微粒子コア表面に吸着させる方法などもあるが、本発明においては、色材と樹脂を含有したコアとなる着色微粒子を形成した後、重合性不飽和二重結合を有するモノマーを添加し、活性剤の存在下、乳化重合を行い、重合と同時にコア表面に沈着させシェルを形成する方法が好ましい。この方法で形成した場合においても、例えば、色材として染料を用いた場合等にみられるが、コア／シェル界面での幾分かの相の混合がありシェルにおける色材含有率は必ずしも零とはならないが、混合は少ない方が好ましく、シェルにおける色材含有率（濃度）は、コア／シェル化を行っていないコアにおける色材含有率（濃度）の 0.8 以下であることが好ましく、更に好ましくは 0.5 以下である。

## 【 0 0 8 5 】

色材粒子をシェルとして被覆するポリマーを形成する重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸等、アクリルアミド類等から選ばれる化合物、特スチレンや（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類等が好ましいが、これらのモノマーに加えて、分子内にヒドロキシル基を含有する重合性不飽和モノマー、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の様なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等のエステルを、その他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと混合して用いてもよい。また、シェルの安定性を増す等の理由から、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を含有するモノマー或いはスルホン酸を含有するモノマー等、 $pK_a$  値で 3 ～ 7 の解離性基を含有するエチレン性不飽和モノマーを 10 % 以下用いてもよい。これらのヒドロキシル基を有するモノマー成分（具体的には、アクリル酸やメタクリル酸等の水和層形成基を有するモノマー等である）をシェル形成に用いることによって、当該コア／シェル着色微粒子の水分散体の安定性は格段に向上する。

## 【 0 0 8 6 】

本発明においては、着色微粒子表面に解離基が存在していることが好ましく、

この構成とすることにより着色微粒子分散体の良好な分散安定性を実現することができる。

## 【 0 0 8 7 】

実際にコアシェル化されているかを評価することは重要である。本発明においては、個々の粒子径が 2 0 0 n m 以下と非常に微小であるため、分析手法は分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEM や TOF-SIMS などが適用できる。TEM によりコアシェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEM の観察像は、有機物であるポリマーの種類のみではコントラスト差が小さい場合があるため、コアシェル化されているかどうかを評価するために、微粒子を、4 酸化オスミウム、4 酸化ルテニウム、クロロスルホン酸／酢酸ウラニル、硫化銀等を用いて染色することが好ましい。コアだけの微粒子を染色しその TEM 観察を行い、シェルを設けたものと比較する。さらに、シェルを設けた微粒子と設けていない微粒子を混合後、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。

## 【 0 0 8 8 】

TOF-SIMS ような質量分析装置では、粒子表面にシェルを設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にコアシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。

## 【 0 0 8 9 】

そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量をシェルを設けていないものと比較することができる。例えば、コアシェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄い切片を作製、染色を行うことでコアシェル化をより明瞭に観察できる。上記のように、ポリマーや、色材にプローブとなりうる元素がある場合、TOF-SIMS や TEM によってコアシェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることもできる。

## 【 0 0 9 0 】

本発明の着色微粒子分散体において、適切な粒子径を得るには、処方最適化



と、適当な乳化法の選定が重要である。処方とは用いる色材、ポリマーによって異なるが、水中のサスペンションであるので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色材は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色材もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば前記の溶解性パラメーター（SP）を用いて見積もることができる。

## 【 0 0 9 1 】

本発明の着色微粒子分散体、また、更に好ましいコア／シェルの形態を有する着色微粒子は、色材とポリマーの比率として1：0.1～1：5の範囲とすることが好ましく、またポリマー量として本発明の水性インク中に0.5～50質量％配合されることが好ましく、0.5～30質量％配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量％に満たないと、色材の保護能が十分でなく、50質量％を超えると、サスペンションの水性インクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

## 【 0 0 9 2 】

一方、上記色材は、該インク中に1～30質量％配合されることが好ましく、1.5～25質量％配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1質量％に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量％を超えるとサスペンションの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

次に、本発明の着色微粒子分散体の製造に用いられる乳化方法について説明する。本発明の着色微粒子分散体は、例えば、コアとなる色材粒子の製造において、各種の乳化法を用いることができる。それらの乳化法は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の86ページの記載にまとめられている。本発明においては、特に、染料コアの形成には超音波、高速回

転せん断、高圧による乳化分散装置を使用することが好ましい。

【 0 0 9 4 】

超音波による乳化分散では、いわゆるバッチ式と連続式の2通りが使用可能である。バッチ式は、比較的少量のサンプル作製に適し、連続式は大量のサンプル作製に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR（株式会社エスエムテ一製）のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積／流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計としてもとめられる。超音波の照射時間は実際上は10000秒以下である。また、10000秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10000秒以上は必要でない。さらに好ましくは、10秒以上、2000秒以内である。

【 0 0 9 5 】

高速回転せん断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の255～256ページに記載されているような、ディスパーミキサーや、251ページに記載されているようなホモミキサー、256ページに記載されているようなウルトラミキサーなどが使用できる。これらの型式は、乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。これらの高速回転せん断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターを有する装置の場合、攪拌翼とステーターとのクリアランスは通常0.5mm程度で、極端に狭くはできないので、せん断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が5m/S以上150m/S以内であれば本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、150m/Sにするにはモーターの性能を極端に上げる必要があるからである。さらに好ましくは、20～100m/Sである。

【 0 0 9 6 】

高圧による乳化分散では、LAB2000（エスエムテ一社製）などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は $10^4$  kPa～ $5 \times 10^5$  kPaの範囲が好ましい。また、必要に応じて数回乳化・分

散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、また、圧力を  $5 \times 10^5 \text{ kPa}$  にするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。さらに好ましくは  $5 \times 10^4 \text{ kPa} \sim 2 \times 10^5 \text{ kPa}$  の範囲である。

## 【 0 0 9 7 】

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することが可能である。コロイドミルや、フロージェットミキサなども単独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置との組み合わせにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど本発明の効果を高めることが可能である。

## 【 0 0 9 8 】

本発明の着色微粒子分散体に含まれる着色微粒子は、体積平均粒子径が  $5 \text{ nm}$  以下になると単位体積あたりの表面積が非常に大きくなるため、色材をコアシェルポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、 $200 \text{ nm}$  を越えるほど大きな粒子では、ヘッドに詰まりやすく、またインク中での沈降が起き易く、停滞安定性が劣化する。従って着色微粒子の体積平均粒子径は  $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  が好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

本発明に係る着色微粒子の体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真の投影面積 (少なくとも  $100$  粒子以上に対して求める) の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求められる。体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒子径で割ることで変動係数を求められる。或いは、動的光散乱法を利用して変動係数を求めることも出来る。例えば、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン (Malvern) 社製ゼータサイザー (Zetasizer) 1000HS を用いて求める事ができる。

## 【 0 1 0 0 】

また、本発明に記載の効果を好ましく奏する着色微粒子分散体を得る観点から、着色微粒子の体積平均粒径は小さいことが好ましいが、 $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲のような、微粒子になるにつれ、体積平均粒径は少量の大粒子 (例えば、 $60 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  程度) により数値変動を受けやすいので、画質評価の観点か

らは、下記に示すピーク粒径で評価することが好ましい。

【0101】

本発明に係るピーク粒径について説明する。

本発明の着色微粒子分散体を、本発明の水性インクに適用する場合には、着色微粒子のピーク粒径が50nm以下であることが好ましく、更に好ましくは、30nm～50nmの範囲であり、特に好ましくは、5nm～30nmの範囲である。

【0102】

ここで、着色微粒子のピーク粒径は、Malvern社製のZetasizer 1000HSで体積平均粒径分布を求め、その分布曲線の頂点に対応する粒径のことであり、粒径分布をもとに算出することが出来る。

【0103】

次いで、着色微粒子の変動係数について説明する。

粒子径の変動係数は、粒子径の標準偏差を粒子径で割った値であるが、この値が大きいほど粒子径の分布が広いことを意味する。体積平均粒子径の変動係数が80%以上であると、粒径分布が非常に広くなり、コアシェルの厚みが不均一となり易く、粒子間の表面物性にばらつきが生じ易くなる。表面物性のばらつきは粒子の凝集を招きやすく、インクジェットヘッドの詰まりを起こし易い。また、粒子の凝集はメディア上で、色材の光散乱を招き易く、画質の低下も招き易くする。変動係数は50%以下が好ましい。

【0104】

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が総ポリマー量の5質量%以上、95質量%以下であることが好ましい。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。また、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色材保護能低下を起こし易い。さらに好ましくは10質量%以上90質量%以下である。

【0105】

次いで、本発明の水性インクについて説明する。

本発明の水性インクは、水を媒体とし、上記色材を封入したポリマーのサスペ

ンジョンからなり、該サスペンションには従来公知の各種添加剤、例えば、多価アルコール類のような湿潤剤、無機塩、界面活性剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、シリコーン系等の消泡剤、粘度調整剤又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を必要に応じて添加してもよい。

## 【0106】

本発明で用いることのできる湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記水性インク中に好ましくは0.1～50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1～30質量%配合することができる。

## 【0107】

又、インクの粘度を安定に保つため、発色をよくするために、インク中に無機塩を添加してもかまわない。無機塩としてはたとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

## 【0108】

また、乳化剤、分散剤としては特に制限されるものではないが、そのHLB値が8～18であることが、効果の発現の点からみて或いはサスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

## 【0109】

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性のいずれも用いることが出来る。

## 【0110】

乳化剤或いは分散剤として、好ましくは陰イオン性界面活性剤又は高分子界面活性剤であり、陰イオン性界面活性剤が特によい。

## 【0111】

又、インクの表面張力調整用の活性剤としては好ましくはノニオン性界面活性剤である。

## 【0112】

陽イオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。また、陰イオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹼、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。また、両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、エマルゲン911）、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（例えば、ニューポールPE-62）、ポリオキ

シエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。その他に、界面活性剤としては、例えば、花王（株）製の分散剤デモール S N B、M S、N、S S L、S T、P（商品名）もあげられる。

## 【 0 1 1 3 】

これらの界面活性剤を使用する場合、単独又は 2 種類以上を混合して用いることが出来、インク全量に対して、0. 0 0 1 ~ 1. 0 質量%の範囲で添加することにより、インクの表面張力を任意に調整することが出来る。本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。インクの長期保存安定性を保つため、防腐剤、防黴剤をインク中に添加してもかまわない。

## 【 0 1 1 4 】

又、高分子界面活性剤として、以下の水溶性樹脂を用いることができ、吐出安定性の観点から好ましい。水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。高分子界面活性剤の例として、その他に、アクリルースチレン系樹脂であるジョンクリル等（ジョンソン社）が挙げられる。これらの高分子界面活性剤は、2 種以上併用することも可能である。

## 【 0 1 1 5 】

上記の各高分子界面活性剤の分散インク全量に対する添加量としては、0. 1 ~ 1 0 質量%が好ましく、より好ましくは 0. 3 ~ 5 質量%である。配合量が 0

、 0.1 質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、 1.0 質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがある。

【0116】

防腐剤・防黴剤としては、芳香族ハロゲン化合物（例えば、Preventol、CMK、クロロメチルフェノール等）、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（例えば、PROXEL GXL）などが挙げられるが、本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

【0117】

インク中を安定に保つために、インク中にpH調整剤を添加してもかまわない。pH調整剤としては、塩酸や酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を水など薄めたりそのまま使用したりできる。

【0118】

また、上記消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができる。そのような市販品としては、例えば、信越シリコン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F（商品名）等が挙げられる。これら化合物の配合量に特に制限はないが、本発明に係るインク中に、0.001～2質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0119】

本発明のインクセットを吐出して画像形成を行う際に、使用するインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。又吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティ型、ダブル



キャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気－熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）等など何れの吐出方式を用いてもよい。

【 0 1 2 0 】

（画像形成方法）

本発明の画像形成方法について説明する。

【 0 1 2 1 】

本発明の画像形成方法においては、本発明のインクセットを装填したプリンター等により、デジタル信号に基づきインクジェットヘッドよりインクを液滴として吐出させ、インクジェット記録媒体上に付着させることが好ましい。

【 0 1 2 2 】

インクジェット記録媒体としては、例えば、普通紙、コート紙、キャストコート紙、光沢紙、光沢フィルム、OHPフィルムのいずれも使用することができ、中でも、例えば、支持体上に多孔質層が形成されている、いわゆる空隙層を有するインク吸収層を有する記録媒体が好ましい。上述した支持体の素材或いは形状に特に限定されるものではなく、例えば、シート状に形成されたもの以外に立体的な構造を有するものであってもよい。

【 0 1 2 3 】

【実施例】

以下、合成例、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【 0 1 2 4 】

実施例 1

《ポリマーの合成》

（ポリマー P-1 ～ P-3 の合成）

3 リットルの四つ口フラスコに、滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を付し、酢酸エチル 1 0 0 0 g を加熱して、温度を 8 0 ℃ に調整し、窒素ガスを導入しながら、これに下記に記載の組成割合からなるモノマーを総量が 1 0 0 0 g となるように秤量し、更に N, N' -アゾビスイソバレロニ

トリル 20 g を前記モノマーに加えた混合液を、2 時間かけて滴下し、同温度にて 5 時間反応させた後、溶剤を減圧留去して、ポリマー P-1 ~ P-3 を合成した。

#### 【0125】

P-1 のモノマー組成（質量％）：メタクリル酸メチル／メタクリル酸ステアリル／メタクリル酸 2-アセトアセトキシエチル（日本合成化学製）＝50／20／30

P-2 のモノマー組成（質量％）：メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸 2-エチルヘキシル＝80／10／10

P-3 のモノマー組成（質量％）：メタクリル酸メチル／アクリル酸 2-エチルヘキシル＝80／20

（ポリマー P-4 の合成）

上記ポリマー P-1 ~ P-3 の合成において、下記のモノマーを用いてポリマーを合成した後、酸性基をアンモニア水により中和した以外は同様にして、ポリマー P-4 を合成した。

#### 【0126】

P-4 のモノマー組成（質量％）：アクリル酸／スチレン／メタクリル酸メチル＝20／30／50

#### 《着色微粒子分散体の調製》

〔着色微粒子分散体 CP-1 の調製：本発明〕

クレアミックス CLM-0.8S（エムテクニク（株）社製）のポットに、12 g の特開 2001-131454 号公報に記載の No. 1 の染料 Y1（A：染料）、固形分換算 12 g のポリマー P-1（B：ポリマー）及び 120 g の酢酸エチルを入れ、攪拌して染料 Y1 を完全溶解させて染料溶液を調製した。次いで、純水に反応性乳化剤であるリアソープ NE-10（旭電化社製）の 8 g 及びドデシル硫酸ナトリウム（SDS）の 2 g（C：乳化剤）とを加えて総量を 270 g とし、これを上記染料溶液に添加した後、回転型攪拌機を用いて回転数 2000 rpm で 5 分間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、コア着色微粒子分散液を得た。

## 【 0 1 2 7 】

このコア着色微粒子分散液を 3 頭のセパラブルフラスコに移し、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、ヒーターを付して 8 0 ° C に加温した。これに、 4 . 8 g のスチレン、 1 . 2 g のメタクリル酸メチル（D : シェルモノマー組成）及び 0 . 3 g の N , N ' - アゾビスイソバレロニトリル（A I V N E : 開始剤）の混合液を 1 時間かけて滴下し、反応性乳化剤と共重合反応させて、シェルを形成した。更に、 6 時間反応させて本発明に係るコアシェル型の着色微粒子分散体 C P - 1 を得た。この着色微粒子分散体 C P - 1 の固形分濃度は 1 3 . 3 質量 % であり、また染料の濃度は、 4 質量 % である。

## 【 0 1 2 8 】

〔着色微粒子分散体 C P - 2 ~ C P - 7 の調製 : 本発明〕

上記着色微粒子分散体 C P - 1 の調製において、 A : 染料、 B : ポリマー、 C : 乳化剤、 D : シェルモノマー組成、 E : 開始剤を表 1 に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、本発明に係るコアシェル型の着色微粒子分散体 C P - 2 ~ C P - 7 を調製した。

## 【 0 1 2 9 】

〔着色微粒子分散体 C P - 8 の調製 : 比較例〕

クレアミックス C L M - 0 . 8 S （エムテクニク（株）社製）のポットに、 1 2 g の特開 2 0 0 1 - 1 3 1 4 5 4 号公報に記載の N o . 1 の染料 Y 1 （ A : 染料）、 1 8 g のスチレン（ B : モノマー）を入れ、攪拌して染料 Y 1 を完全溶解させて染料溶液を調製した。次いで、純水に反応性乳化剤であるアクアロン K H - 0 5 （第一工業製薬社製）の 8 g （ C : 乳化剤）とを加えて総量を 2 7 0 g とし、これを上記染料溶液に添加した後、回転型攪拌機を用いて回転数 2 0 0 0 0 r p m で 5 分間乳化した。

## 【 0 1 3 0 】

次いで、この乳化液を 3 頭のセパラブルフラスコに移し、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、ヒーターを付して 8 0 ° C に加温した。これに 1 . 0 g の N , N ' - アゾビスイソバレロニトリル（ A I V N E : 開始剤）を 1 時間かけて滴下し、更に、 6 時間反応させてコア型の着色微粒子分散体 C P - 8 を得た。

## 【 0 1 3 1 】

〔着色微粒子分散体 C P - 9 の調製：比較例〕

クレアミックス C L M - 0 . 8 S (エムテック (株) 社製) のポットに、12 g の F S B l u e 1 5 0 4 (有本化学社製) の染料 C (A : 染料)、18 g のスチレン (B : モノマー) を入れ、攪拌して染料 Y を完全溶解させて染料溶液を調製した。次いで、純水に反応性乳化剤であるアクアロン H S - 1 0 (第一工業製薬社製) の 8 g (C : 乳化剤) とを加えて総量を 2 7 0 g とし、これを上記染料溶液に添加した後、回転型攪拌機を用いて回転数 2 0 0 0 0 r p m で 5 分間乳化した。次いで、この乳化液を 3 頭のセパラブルフラスコに移し、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、ヒーターを付して 8 0 ° C に加温した。これに 1 . 0 g の N , N ' - アゾビスイソバレロニトリル (A I V N E : 開始剤) を 1 時間かけて滴下し、更に、6 時間反応させてコア型着色微粒子分散体を得た。更に、これに 2 . 4 g のスチレン、3 . 6 g のメタクリル酸メチル (D : シェルモノマー組成) 及び 0 . 3 g の N , N ' - アゾビスイソバレロニトリル (A I V N E : 開始剤) の混合液を 1 時間かけて滴下し、反応性乳化剤と共重合反応させて、シェルを形成した。更に、6 時間反応させてコアシェル型の着色微粒子分散体 C P - 9 を得た。

## 【 0 1 3 2 】

〔着色微粒子分散体 C P - 1 0 の調製：比較例〕

前記着色微粒子分散体 C P - 6 の調製において、ポリマーを P - 3 から P - 4 に変更し、かつ反応性乳化剤であるアクアロン H S - 1 0 (第一工業製薬社製) を除いた以外は同様にして着色微粒子を調製した結果、コア着色微粒子を調製するため、減圧下で酢酸エチルを除去したところ、染料が多量に析出し、着色微粒子を調製することができなかった。

## 【 0 1 3 3 】

〔着色微粒子分散体 C P - 1 1、1 2 の調製：比較例〕

前記着色微粒子分散体 C P - 1 ~ C P - 8 の調製において、表 1 に記載のようにポリマーの種類 (P - 4) 及び添加量を変更し、かつ反応性乳化剤を除いた以外は同様にして、着色微粒子分散体 C P - 1 1、1 2 を調製した。

【0134】

【表1】

着色微粒子 分散体番号	色	A：染料		B：ポリマー、モノマー		C：乳化剤		D：シエール組成		E：開始剤	備 考
		種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	モノマー	組成比		
CP-1	Y	Y1	12	P-1	12	NE-10/SDS	8.0/2.0	ST/MMA	80/20	AIVN	本発明
CP-2	C	FSB1504	12	P-3	12	SE-10	5.0	ST/MMA	50/50	KPS	本発明
CP-3	Y	Y1	12	P-2	12	HS-20/SDS	3.0/1.0	ST	100	AIVN	本発明
CP-4	C	FSB1504	12	P-1	10	S-180	10.0	ST/MMA	20/80	AIVN	本発明
CP-5	C	FSB1504	12	P-2	15	KH-20	10.0	ST/MMA	10/90	AIVN	本発明
CP-6	Y	Y1	12	P-3	12	HS-10	6.0	ST/MMA	40/60	KPS	本発明
CP-7	C	FSB1504	12	P-1	12	KH-05	8.0	MMA	100	AIVN	本発明
CP-8	Y	Y1	12	ST	18	KH-05	8.0	—	—	AIVN	比較例
CP-9	C	FSB1504	12	ST	18	HS-10	8.0	ST/MMA	40/60	AIVN	比較例
CP-10	Y	Y1	12	P-4	12	—	—	—	—	—	比較例
CP-11	Y	Y1	12	P-4	144	—	—	ST/MMA	20/80	AIVN	比較例
CP-12	C	FSB1504	12	P-4	120	—	—	ST/MMA	20/80	AIVN	比較例

【0135】

なお、上記表1に記載の略称及び各添加剤の詳細は、以下の通りである。

Y : イエロー

C : シアン

Y1染料 : 特開2001-131454号公報に記載のNo. 1の染料

FSB1504 : FS Blue 1504 (有本化学社製)

KH-05 : アクアロンKH-5 (第一工業製薬社製)

KH-20 : アクアロンKH-20 (第一工業製薬社製)

HS-10 : アクアロンHS-10 (第一工業製薬社製)

HS-20 : アクアロンHS-20 (第一工業製薬社製)

NE-10 : リアソープNE-10 (旭電化工業社製)

SE-10 : リアソープSE-10 (旭電化工業社製)

S-180 : ラテムルS-180 (花王社製)

SDS : ラウリル硫酸ナトリウム

ST : スチレン

MMA : メタクリル酸メチル

AIVN : N, N' -アゾビスイソバレロニトリル

KPS : 過硫酸カリウム

#### 《インクの調製》

下記に示す方法に従って、インクI-1～I-11を調製した。

#### 【0136】

(インクI-1の調製)

上記調製した着色微粒子分散液CP-1を50質量%、エチレングリコールを15質量%、グリセリンを20質量%、オルフィンE1010 (日信化学製)を0.5質量%、及び防腐剤Proxel GX (Avecia社製)を0.1質量%混合し、純水を加えて100質量%として、次いで、0.8 $\mu$ mのメンブレフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクであるインクI-1を調製した。色材の濃度は、2質量%である。

#### 【0137】

(インクI-2～I-11の調製)

上記インクI-1の調製において、着色微粒子分散液の種類を表2に記載のよ

うに変更した以外は同様にして、インク I - 2 ~ I - 1 1 を調製した。

【 0 1 3 8 】

なお、着色微粒子分散体 1 0 は、調製段階で染料の析出が発生したため、インクの調製は行わなかった。

【 0 1 3 9 】

《インクの評価》

（ピーク粒径の測定）

上記調製した各インク中の着色微粒子のピーク粒径を下記の方法に従って測定した。

【 0 1 4 0 】

Malvern社製のZetasizer 1000HSを用いて、着色微粒子の体積平均粒径分布を求め、それをもとにピーク粒径を算出した。また、同時に透過型電子顕微鏡（TEM）でも粒径測定を行い、相違がないことを確認した。

【 0 1 4 1 】

（インク保存性の評価）

上記調製した各インクについて、調製直後のインク（基準インク）と、ガラス瓶に入れ密封して60℃で一ヶ月間保管したインク（強制劣化インク）とを用意し、それぞれのインクを1000倍に希釈した後、ゼータサイザー1000（マルバーン社製）の散乱強度分布測定により5回測定し、測定値を算術平均し、各平均粒径を測定し、下式に従い粒径変動率（％）を求め、これをインク保存性の尺度とした。数値が100に近いほどインク保存性に優れていることを表す。

【 0 1 4 2 】

粒径変動率＝強制劣化インクの平均粒径／基準インクの平均粒径×100  
（％）

《インク画像の形成及び評価》

（吐出安定性の評価）

各インクを純正カラーインクカートリッジに詰めて、インクジェットプリンターCL-750（セイコーエプソン社製）に装填し、インクジェットペーパーフ

ォトライク Q P（コニカ社製）に、プリンタドライバーをオフにして、1 0 c m × 2 0 c m のベタ画像を連続 5 枚プリントし、5 枚目のベタ画像の状態を目視観察し、下記の基準に則り吐出安定性の評価を行った。

【 0 1 4 3 】

- A : スジやムラが全く見られない（良好）
- B : 若干のスジが見られる（許容）
- C : 多数のスジ、ムラが見られる
- D : ほとんど印字されていない

（クリーニング復帰性の評価）

各インクを純正カラーインクカートリッジに詰めて、インクジェットプリンター C L - 7 5 0（セイコーエプソン社製）に装填し、インクジェットペーパーフォトライク Q P（コニカ社製）に、プリンタドライバーをオフにして、ベタ画像を連続して出力し、斜め出射もしくはノズル欠が生じるまでプリントを行った後、記録ヘッドのノズル部のクリーニングを何度行えば、正常な状態に復帰するか評価し、下記の基準に則りクリーニング復帰性の判定を行った。

【 0 1 4 4 】

- A : 1 回のクリーニングで復帰（良好）
- B : 2 回のクリーニングで復帰（許容）
- C : 3 ～ 5 回のクリーニングで復帰
- D : 5 回以上クリーニングしても復帰しない

以上により得られた結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 5 】

（二次色透明性の評価）

本発明のインク I - 6（Y）と I - 7（C）のインクセットと、比較のインク I - 1 0（Y）と I - 1 1（C）とのインクセットを、それぞれ純正カラーインクカートリッジに詰めて、インクジェットプリンター C L - 7 5 0（セイコーエプソン社製）に装填し、インクジェットペーパーフォトライク Q P（コニカ社製）に、プリンタドライバーをオフにして、ベタ画像を印字して、イエロー画像とシアン画像の重ね合わせを評価した結果、本発明インクの組み合わせ（I - 6、



I-7) は、均一で透明性が高く、美しい緑色のベタ画像が得られた。これに対し、比較例インクの組み合わせ (I-10、I-11) はイエロー画像とシアン画像が分離しており、まだら状の不均一な画像となった。

【0146】

【表2】

インク番号	着色微粒子分散体番号	色	ピーク粒径 (nm)	インク保存性 (粒径変動率%)	吐出安定性	クリーニング 復帰性	備考
I-1	CP-1	Y	40	244	B	B	本発明
I-2	CP-2	C	47	193	B	B	本発明
I-3	CP-3	Y	36	190	B	A	本発明
I-4	CP-4	C	35	150	A	B	本発明
I-5	CP-5	C	30	148	A	A	本発明
I-6	CP-6	Y	25	127	A	A	本発明
I-7	CP-7	C	20	122	A	A	本発明
I-8	CP-8	Y	185	950	D	D	比較例
I-9	CP-9	C	80	420	C	D	比較例
I-10	CP-11	Y	90	433	D	C	比較例
I-11	CP-12	C	80	380	D	C	比較例

【0147】

表 2 より明らかな様に、本発明の着色微粒子分散体を用いたインク I - 1 ~ 7 は粒径変動が少なくインク保存性が良好で、吐出安定性、クリーニング復帰性に優れた水性インクであり、通常のプリントで目詰まりが非常に起き難い優れたインクであることが分かる。

【 0 1 4 8 】

一方、比較のインク I - 8 ~ 1 1 は強制劣化での着色微粒子の粒径変動が大きく、インク保存性に劣るインクであった。また、プリンターによる印字試験においても、吐出安定性、クリーニング復帰性が劣る結果であった。この結果は、本発明の着色微粒子分散体は、色材含有率が高く固形分量が少ないこと、コアシェル構造のシェルに反応性乳化剤が直接結合していること、残存モノマーが少なくヘッド内部やノズル表面の撥水膜の汚染がないことに由来すると推測される。

【 0 1 4 9 】

また、二次色の印字画像において、本発明のインクは異色間の重ね合わせが良好で二次色再現性に優れており、高い透明性を有していることがわかった。

【 0 1 5 0 】

【発明の効果】

本発明により、着色微粒子の分散安定性に優れ、インク保存性、吐出安定性が良好で、かつ得られた画像の二次色透明性に優れた着色微粒子分散体、水性インク及びそれを用いた画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、着色微粒子の分散安定性に優れ、インク保存性、吐出安定性が良好で、かつ得られた画像の二次色透明性に優れた着色微粒子分散体、水性インク及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 色材とポリマーとを混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体において、該色材とポリマーとの混合物を反応性乳化剤により乳化した後、重合性モノマーと共重合させて調製することを特徴とする着色微粒子分散体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 8 3 0 7 0
受付番号	5 0 2 0 1 4 5 3 5 0 2
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 4 年 9 月 2 7 日
-------	--------------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名	コニカ株式会社